

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-106256

(43)Date of publication of application : 21.04.1995

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

C23C 16/44

H01L 21/318

(21)Application number : 05-238565

(71)Applicant : APPLIED MATERIALS INC

(22)Date of filing : 24.09.1993

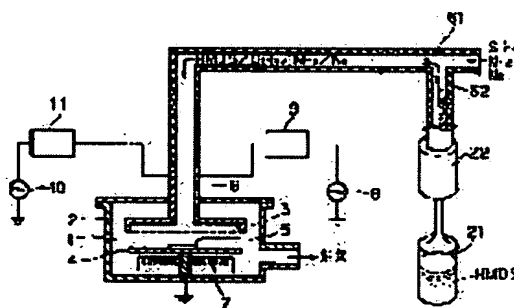
(72)Inventor : SATO TATSUYA  
TABATA ATSUSHI

## (54) FILM FORMATION METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a film formation method for forming SIN film(silicon nitride film) or SION film(silicon oxide nitride film) where an etching speed can be selected at a low temperature, carbon content is low, and step coverage is appropriate.

CONSTITUTION:  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ , and  $\text{N}_2$  are introduced from a pipe 61 and at the same time NMDS is introduced from a pipe 62 and a reaction gas consisting of HMDS,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ , and  $\text{N}_2$  with 5 Torr is introduced into a reaction container 1 via the pipe. At this time, the temperature of a substrate is controlled to  $300\text{--}450^\circ\text{C}$  by a heater 7 and a high-frequency power is applied with  $0.02\text{ W/cm}^2$  from high-frequency oscillation sources 8 and 10. Plasma is generated in the reaction container 1, a mixture gas is excited due to the plasma discharge energy, a chemical connection is decomposed, and a reaction product based on the active particles is deposited on a substrate 5 as an atom or molecule radical, thus forming an SIN film on the substrate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.11.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2641385

[Date of registration] 02.05.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-106256

(43)公開日 平成7年(1995)4月21日

(51)IntCl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/205

C 2 3 C 16/44

H 0 1 L 21/318

C 7352-4M

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-238565

(22)出願日 平成5年(1993)9月24日

(71)出願人 390040660

アプライド マテリアルズ インコーポレ  
イテッド

APPLIED MATERIALS, I  
NCORPORATED

アメリカ合衆国 カリフォルニア州  
95054 サンタ クララ パウアーズ ア  
ベニュー 3050

(72)発明者 佐藤 辰哉

千葉県成田市新泉14-3 野毛平工業団地内  
アプライド マテリアルズ ジャパン  
株式会社内

(74)代理人 弁理士 長谷川 芳樹

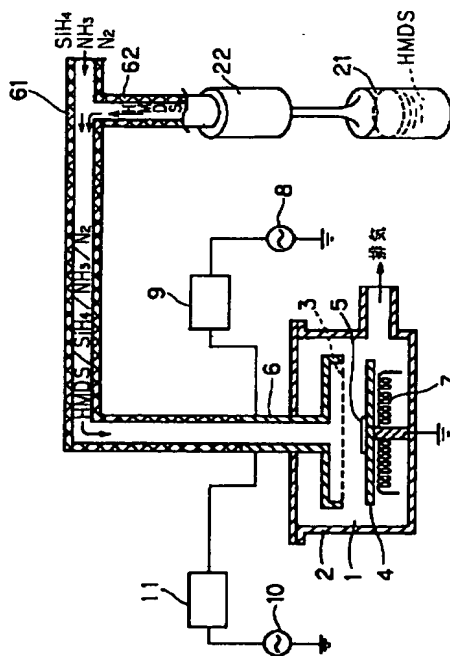
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 膜形成方法

(57)【要約】

【目的】 低温下で、エッチング速度の選択が可能であり、低含有炭素量かつ良好な段差被覆性を有する、S I N膜あるいはS I O N膜を形成する薄膜形成方法を提供する。

【構成】 配管61からS i H<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>およびN<sub>2</sub>を導入するとともに、配管62からHMDSを導入し、配管60を介して、反応容器1内に5 T o r r、HMD S、S i H<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>から成る反応ガスが導入した。このとき、基板の温度はヒータ7によって300℃～450℃に制御し、高周波発振源8、10から高周波電力を0.02W/cm<sup>2</sup>で印加した。反応容器1内では、プラズマを発生し、このプラズマ放電エネルギーにより混合ガスが励起され、化学結合を分解し、原子または分子のラジカルとして、これらの活性粒子に基づく反応生成物を基板5上に堆積されて、S I N膜が基板上に形成された。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板を収容する反応容器内において、モノシラン系化合物、有機シラン系化合物および窒素化合物からなる混合ガスに高周波電力を印加してプラズマを発生させるステップと、

このプラズマ放電エネルギーにより混合ガスを励起させて反応生成物を前記基板上に堆積させるステップと、を備えることを特徴とする膜形成方法。

【請求項2】 前記混合ガスは更に窒素酸化物を含む、ことを特徴とする請求項1記載の膜形成方法。

【請求項3】 前記モノシラン系化合物は、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{H}_8$ 、および $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{H}_2$  から選ばれた少なくとも1種類の化合物である、ことを特徴とする請求項1記載の膜形成方法。

【請求項4】 前記有機シラン系化合物は、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}_2$ 、および $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$  から選ばれた少なくとも1種類の化合物である、ことを特徴とする請求項1記載の膜形成方法。

【請求項5】 前記窒素化合物は、 $\text{NH}_3$  および $\text{N}_2$  から選ばれた少なくとも1種類の化合物である、ことを特徴とする請求項1記載の膜形成方法。

【請求項6】 前記窒素酸化物は、 $\text{NO}$  および $\text{NO}_2$  から選ばれた少なくとも1種類の化合物である、ことを特徴とする請求項2記載の膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、窒化シリコン膜（シリコンナイトライド膜：以後、 $\text{SiN}$ 膜と呼ぶ）や窒酸化シリコン膜（シリコンオキシナイトライド膜：以後、 $\text{SiON}$ 膜と呼ぶ）の形成方法に係り、特に半導体集積回路における最終保護膜、層間絶縁膜、およびエッチング時のマスクなどの目的で使用される $\text{SiN}$ 膜または $\text{SiON}$ 膜の形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体集積回路などの半導体装置において、配線の絶縁や装置の保護などの目的で使用される良好な最終保護膜として絶縁膜として、 $\text{SiN}$ 膜や $\text{SiON}$ 膜がその耐温性により多用されている。従来から、こうした $\text{SiN}$ 膜や $\text{SiON}$ 膜の最終保護膜は、モノシランを出発原料として、プラズマ励起化学気相成長（以後、 $\text{PECVD}$ と呼ぶ）法により堆積させて形成する方法が知られている。

【0003】 また、近年、出発原料としてヘキサメチルジシラザン（以下、 $\text{HMDS}$ と略す）などの有機シラン材料を採用して、 $\text{PECVD}$ 法による $\text{SiN}$ 膜や $\text{SiON}$ 膜の形成が行われ始めている。

【0004】 また、 $\text{Al}$ もしくは $\text{Al}$ 合金等からなる配線間の層間絶縁膜または最終保護膜（パッシベーション膜）等の形成に際しては、 $\text{Al}$ の融点（約 $600^\circ\text{C}$ ）には至らない $450^\circ\text{C}$ 以下といった低温にて該絶縁膜ない

し保護膜等を形成することが必要である。したがって、比較的低温で成膜が可能な $\text{PECVD}$ 法による配線間の層間絶縁膜または最終保護膜（パッシベーション膜）等の形成は今後ますます利用される傾向にある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記のモノシランを出発原料として採用して、 $\text{PECVD}$ 法により堆積された $\text{SiN}$ 膜では、 $\text{Si}$ と $\text{N}$ との組成が化学当量比（ $0.75$ ）とはならず多量の水素を含み、 $\text{Si-H}$ および $\text{N-H}$ 結合が存在することが知られている。また、モノシランを出発原料として採用して、 $\text{PECVD}$ 法により堆積された $\text{SiON}$ 膜でも、多量の水素を含み、 $\text{Si-H}$ 、 $\text{N-H}$ 結合等が存在する。このため、酸溶液を用いて形状加工を行う蝕刻（ウェットエッチング）を施した場合、半導体基板の温度を $600\sim 700^\circ\text{C}$ といった高温の状態で熱分解反応を用いて形成した膜に比べてエッチング速度が $100$ 倍以上大きい。したがって、モノシランを出発原料とした $\text{PECVD}$ 法による $\text{SiN}$ 膜や $\text{SiON}$ 膜を高いエッチング選択性が要求されるエッチング時のマスク等となる膜として使用できない、という問題点があった。

【0006】 また、上記の有機シランを出発原料として採用して、 $\text{PECVD}$ 法により堆積された $\text{SiN}$ 膜や $\text{SiON}$ 膜は高いエッチング選択性を有する。しかし、炭素の含有量が高い、段差被覆形状が悪いなどの特性において、モノシランを出発原料として採用して $\text{PECVD}$ 法により堆積された膜に劣る、という問題点があった。更に、有機シランを出発原料とした $\text{PECVD}$ 法では低温で成膜が可能であるが、有機樹脂が形成されるので、半導体装置の最終保護膜等としての $\text{SiN}$ 膜や $\text{SiON}$ 膜としては適当ではない、という問題点もあった。

【0007】 本発明は、上記の問題点を解消するためになされたものであり、低温下で、エッチング速度の選択が可能であり、低含有炭素量かつ良好な段差被覆性を有する、加工犠牲膜としても使用可能な $\text{SiN}$ 膜あるいは $\text{SiON}$ 膜を形成する薄膜形成方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の薄膜形成方法は、基板を収容する反応容器内において、（a）モノシラン系化合物と有機シラン系化合物と窒素化合物とからなる混合ガスに高周波電力を印加してプラズマを発生させるステップと、（b）このプラズマ放電エネルギーにより混合ガスを励起させて反応生成物を前記基板上に $\text{SiN}$ 膜を堆積させるステップと、からなることを特徴とする。また、上記の混合ガスは更に窒素酸化物を含み、 $\text{SiON}$ 膜を堆積させる、ことを特徴としてもよい。

【0009】 ここで、モノシラン系化合物は $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{H}_8$ 、および $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{H}_2$  から選ばれた少なくとも1種類の化合物であり、有機シラン系

3.

化合物は $(\text{CH}_3)_2\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_2$ 、および $(\text{CH}_3)_2\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ 等から選ばれた少なくとも1種類の化合物であり、また、窒素化合物は、 $\text{NH}_3$ 、および $\text{N}_2$ から選ばれた少なくとも1種類の化合物である、ことを特徴としてもよい。また、窒素酸化化合物は、 $\text{NO}$ および $\text{NO}_2$ から選ばれた少なくとも1種類の化合物である、ことを特徴としてもよい。

【0010】

【作用】本発明の薄膜形成方法によれば、まず、反応容器内にモノシラン系化合物からなるガス、有機シラン系化合物からなるガス、および窒素化合物からなるガスを導入する。次に、反応容器内の混合ガスに高周波電力を印加してプラズマを発生させ、このプラズマ放電エネルギーにより混合ガスを励起し、化学結合を分解し、原子または分子のラジカルとして、これらの活性粒子に基づく反応生成物を基板上に堆積させる。

【0011】 $\text{SiN}$ 膜あるいは $\text{SiON}$ 膜の成膜にあたって、 $\text{Si}$ の供給源をモノシラン系化合物および有機シラン系化合物の双方としたので、モノシラン系化合物あるいは有機シラン系化合物の一方のみを $\text{Si}$ の供給源とした場合に比べて、最終保護膜またはエッチング時のマスク等としての短所を低減した膜が、PECVD法という低温プロセスで形成できる。

【0012】本発明において「モノシラン系化合物」とは、 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ の化学構造式で表される化合物であり、 $\text{H}$ の一部が $\text{C}$ に置換された化合物も含む。本発明におけるモノシラン系化合物としては、 $n=1\sim3$ のも\*

圧力:	$10^{-1}$ [Torr] ~	10 [Torr]
高周波の周波数:	200 [kHz] ~	13.56 [MHz]
高周波電力:	200 [W] ~	1000 [W]
基板温度:	300 [°C] ~	400 [°C]

【0019】

【実施例】以下、添付図面を参照して、本発明の実施例を説明する。

【0020】図1は、本実施例の膜形成方法による、基板上への $\text{SiN}$ 膜の形成の説明図である。図1(a)は $\text{SiN}$ 膜の形成前の基板5の構成を示し、図1(b)は基板5の表面上に $\text{SiN}$ 膜51が形成された様子を示す。

【0021】この $\text{SiN}$ 膜51の形成は、以下のようにして実施される。

【0022】まず、基板5をPECVD装置の中に配置する。図2は、本実施例で利用したPECVD装置の概略構成図である。図示のように、このPECVD装置は、外気から密封された反応室1を実現するための絶縁性である反応容器2内に対向電極3、4が収容されている。一方の電極4は、アース電位に保持されるとともに、対向面に薄膜形成用の半導体基板5が載置され、他方の電極3にはプラズマ発生用の高周波発振源8、10から出力された高周波電力がインピーダンスマッチング

\*のが好ましい。

【0013】本発明において「有機シラン系化合物」とは、有機基を有するシラン化合物をいう。本発明における有機シラン系化合物としては、シラザン系化合物を用いることが好ましい。

【0014】なお、本発明において、モノシラン系化合物と有機シラン系化合物との流量比（有機シラン系化合物濃度[mol濃度] / (有機シラン系化合物濃度[mol濃度] + モノシラン系化合物濃度[mol濃度])）で定義される）は、5%~50%であることが好ましい。

【0015】本発明において「窒素化合物」とは、 $\text{N}$ 原子を含む化合物（単体の $\text{N}_2$ を含む）であって、 $\text{O}$ 原子を含まないものをいう。本発明における窒素化合物としては、 $\text{N}_2$ または $\text{NH}_3$ が好ましい。これらの窒素化合物にキャリアガスとしての機能を果たさせることも可能である。

【0016】本発明においては、上記のモノシラン系化合物、有機シラン系化合物、窒素化合物または窒素酸化化合物を反応容器内に導入するために、必要に応じて、キャリアガスを使用してもよい。このキャリアガスとしては、例えば、 $\text{Ar}$ 、 $\text{He}$ 等の不活性ガスを好ましく用いることができる。

【0017】本発明においては、上記した以外の反応条件としては、例えば、以下のような条件を好ましく使用することができる。

【0018】

回路9、11を介して印加されるようになっている。また、電極3の上側から反応室1へ配管6を介して反応ガスが導入される。この反応ガスは、配管61を経由したモノシラン系化合物および窒素化合物の混合ガスと、液体収納器21に収納されたヘキサメチルジシラザン(HMDS)を流量制御器22を介した後、配管62を経由したHMDSとから構成される。また、反応ガスの不利用分を反応容器2の排気口から排気する構造となっている。また、電極4側には温度制御用のヒータ7が設けられている。

【0023】次に、配管61から $\text{SiH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ および $\text{N}_2$ を導入するとともに、配管62からHMDSを導入した。こうして、配管6を介して、反応室1内に5 Torr、分圧比(HMDS、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ ) = 3:1:6:3、流量=1300 SCCMの条件で反応ガスを導入した。このとき、基板の温度はヒータ7によって300℃~450℃に制御し、高周波発振源8、10から高周波電力を0.02 W/cm<sup>2</sup>で印加した。反応室1内では高周波電力の印加により、プラズマを発生

5

生し、このプラズマ放電エネルギーにより混合ガスが励起され、化学結合を分解し、原子または分子のラジカルとして、これらの活性粒子に基づく反応生成物を基板5上に堆積されて、SIN膜51が基板上に形成された。

【0024】こうして形成されたSIN膜の特性を調べた結果、屈折率が2.00以上（測定法は、エプリソメトリを使用）、膜ストレスが圧縮に対して $-2 \times 10^9$ 以上（測定法は、レーザ干渉法を使用）と、熱分解法によるSIN膜と同等であった。また、「6:1BOE」と称されるフッ酸緩衝液（HF:  $\text{NH}_4\text{F}$  = 6:1）でエッチング速度が5オングストローム/min以下であった。また、段差被覆性は、モノシランを出発原料としたPECVD法によるSIN膜と同等であり、ピンホールの発生もなかった（測定法は、王水液浸法を使用）。また、炭素含有量は、3%以下であり、モノシラン系化合物を混合しない場合の1/2.7程度であった（赤外吸収スペクトル分析により、C-H結合を示す吸光スペクトル強度の和から算出）。

【0025】発明者は、モノシラン系化合物と有機シラン系化合物との流量比による、ウェットエッチング速度の変化に着目し測定を実施した。図3は、上記のSIN膜の形成と同様の条件で、HMDSと $\text{SiH}_4$ との総流量は変えずに、これらの流量比（HMDS [mol] / (HMDS [mol] +  $\text{SiH}_4$  [mol]))を変化させて、6:1BOEによるウェットエッチング速度を測定した結果のグラフである。図示のように、流量比が0%から約20%までの間では、流量比の増加とともにウェットエッチング速度は減少し、流量比=約20%でウェットエッチング速度=5オングストローム/min以下となった後は、流量比を増加してもウェットエッチング速度の有意な変化はみられなかった。

【0026】また、発明者は、流量比による炭素含有量の変化を赤外吸収スペクトル分析により測定した。図4は、流量比=0%、23%、46%、100%における吸光強度の波数分布の測定結果のグラフである。図示のように、C-H結合を示すスペクトルは、流量比が大きい程、ピークがはっきりし、炭素含有量が増加していることが確認できた。これらのピークの値から炭素含有量を定量的に求めることができる。

【0027】また、発明者は、流量比が増加するほど段差被覆性が劣化することを確認した（測定は、走査型電子顕微鏡を使用）。この段差被覆性は、SIN膜の形成温度、電力量などの条件で変動するが、HMDSを混合しない場合の段差被覆性と比較した場合、上記のSIN膜の形成条件では、流量比が10%~50%程度であれば、有意な差が無いことが確認された。

【0028】本発明は、上記の実施例に限定されるものではなく、変形が可能である。

【0029】例えば、上記実施例では、SIN膜の成膜にあたって、モノシラン系化合物として $\text{SiH}_4$ を用い

6

たが、 $\text{SiI}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiI}_2\text{H}_8$ 、若しくは $\text{SiClI}_2\text{H}_2$ 、または、これらのモノシラン系化合物の混合物を使用しても同様な成膜が可能である。また、有機シラン系化合物として $(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}_2$ 、 $\text{SiNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ を用いたが、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}(\text{CH}_3)_2$ 、または、これらの有機シラン系化合物の混合物を使用しても同様な成膜が可能である。また、窒素化合物として $\text{NH}_3$ を用いたが、 $\text{N}_2$ 、または、これらの窒素化合物の混合物を使用しても同様な成膜が可能である。

【0030】また、上記実施例ではSIN膜の成膜について示したが、上記実施例の混合ガスに更にNOまたは $\text{NO}_2$ などの窒素酸化物を加えれば、エッチング速度の選択が可能であり、低含有炭素量かつ良好な段差被覆性を有するSION膜の成膜ができる。このSION膜の成膜にあたって、モノシラン系化合物、有機シラン化合物、および窒素化合物の選択は、SIN膜の成膜の場合と同様の変形が可能である。

【0031】本発明の膜形成方法に使用可能な反応装置については、基板を収容する反応容器と、モノシラン系化合物、有機シラン系化合物、および窒素化合物を含む混合ガス、または、この混合ガスに更に窒素酸化物を加えた混合ガスをこの反応容器に導入可能な導入系と、この混合ガスに高周波を印加する電極とを有するPECVD装置である限り特に制限されない。例えば、上記実施例では、プラズマ電極構造が平行平板型の装置を用いたが、コイル放電型などのプラズマ電極構造を備えるPECVD装置を使用しても、同様の成膜が可能である。

【0032】

【発明の効果】以上、詳細に説明した通り、本発明の膜形成方法によれば、モノシラン系化合物と有機シラン系化合物と窒素化合物とからなる混合ガス、または更に窒素酸化物を加えた混合ガスを用いて、プラズマCVDによりSIN膜またはSION膜を形成するので、(1)モノシラン系化合物と窒素化合物とからなる混合ガス、または更に窒素酸化物を加えた混合ガスを用いた、プラズマCVDによるSIN膜またはSION膜での高エッチング速度、および、(2)有機シラン系化合物と窒素化合物とからなる混合ガス、または更に窒素酸化物を加えた混合ガスを用いた、プラズマCVDによるSIN膜またはSION膜での段差被覆性の悪さおよび多量の炭素樹脂の生成を克服して、低温下で、エッチング速度の選択が可能であり、低含有炭素量かつ良好な段差被覆性を有するSIN膜あるいはSION膜を形成することができる。

【0033】したがって、本発明の膜形成方法によって形成されたSIN膜またはSION膜を用いると、良好な段差被覆性、低レベルの炭素含有量、および、低エッチング速度などの特性により、半導体装置の保護効果を高めることができる。また、半導体素子などの薄膜形状加工時のマスクなどの加工犠牲膜として使用すると、良

7.

好な段差被覆形状と高いエッチング選択性により、微細加工が可能となる。

【0034】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例によるSIN膜の形成の説明図（断面図）である。

【図2】実施例で使用するPECVD装置の概略構成図である。

【図3】有機シラン化合物とモノシラン化合物との流量

8

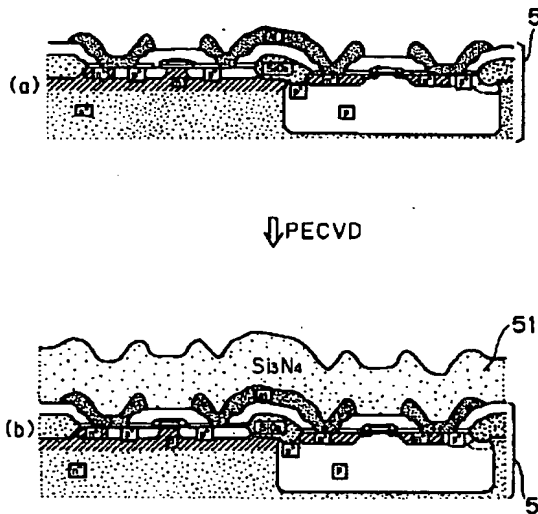
比に対するウェットエッチング速度の依存性を示すグラフである。

【図4】HMDSとモノシランとの流量比に対する赤外吸収スペクトル分布の依存性を示すグラフである。

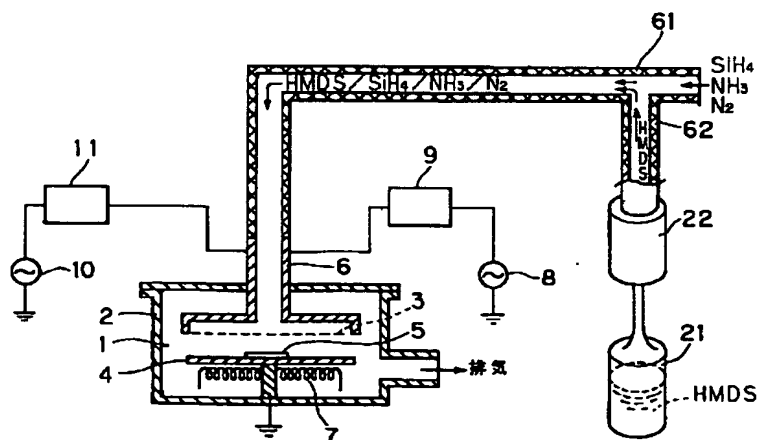
【符号の説明】

1…反応室、2…反応容器、3、4…電極、5…基板、51…SIN膜、6、61、62…配管、7…ヒータ、8、10…高周波電源、9、11…インピーダンスマッチング回路、21…液体収納器、22…流量制御器。

【図1】

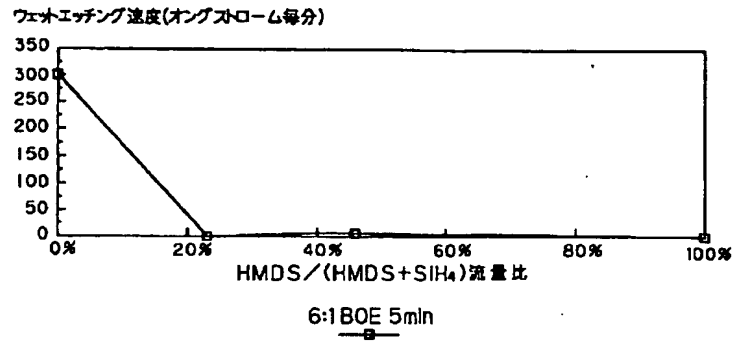


【図2】

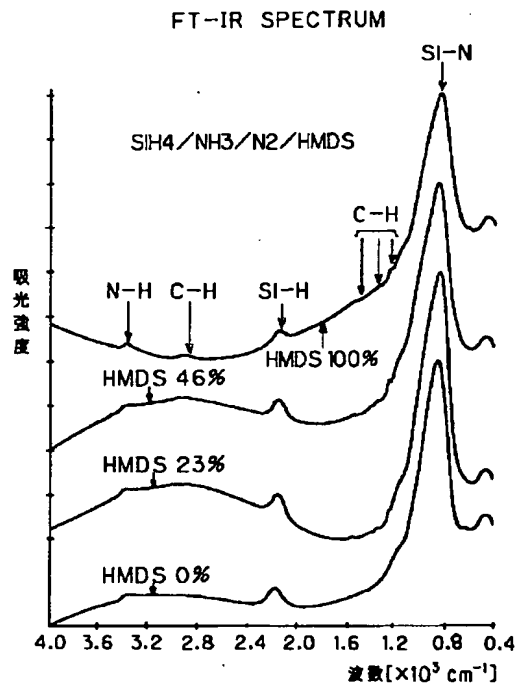


【図3】

ウェットエッチング速度の流量依存性  
6:1フッ酸緩衝液



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 田畑 篤  
千葉県成田市新泉14-3 野毛平工業団地内  
アプライド マテリアルズ ジャパン  
株式会社内